

OXYCHLORINATION OF ETHYLENE

Patent Number: JP59016835
Publication date: 1984-01-28
Inventor(s): KAWAZOE WATARU; others: 04
Applicant(s): TOYO SODA KOGYO KK; others: 01
Requested Patent: ☒ JP59016835
Application Number: JP19820125037 19820720
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C19/045; C07C17/156
EC Classification:
Equivalents: JP1456388C, JP62061571B

Abstract

PURPOSE:To carry out the oxychlorination of ethylene, economically, by supplying hydrogen chloride and ethylene dividedly through at least two positions above the position to supply oxygen or an oxygen-containing gas, and using a fluidized bed reactor containing fluidized catalyst.

CONSTITUTION:Oxychlorination reaction is carried out by supplying (A) hydrogen chloride, (B) ethylene and (C) oxygen or an oxygen-containing gas to a fluidized bed reactor (1a) containing fluidized oxychlorination catalyst (2a). In the above process, the components (A) and (B) are supplied to the fluidized bed (2a) of the reactor (1a) dividedly to two or more vertically separated positions (4a) and (4'a) above the feed position (5a) for the component (C), and the lowest position (4a) for the feed of (A) and (B) is made higher than the feed position (5a) of (C) [if the position (5a) is under the dispersing plate (3), higher than the dispersing plate] by ≥ 5 cm, preferably by ≥ 10 cm. The explosion of the feed gas and the increase of the adhesivity of the catalyst can be prevented, and the corrosion of the apparatus and the lowering of the reaction yield can be remarkably reduced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—16835

⑮ Int. Cl.³
C 07 C 19/045
17/156

識別記号

庁内整理番号
7248—4H
7375—4H

⑯ 公開 昭和59年(1984)1月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ エチレンのオキシ塩素化方法

⑰ 特 願 昭57—125037
⑱ 出 願 昭57(1982)7月20日
⑲ 発 明 者 川添涉
新南陽市大字富田972番地
⑲ 発 明 者 依田勝男
防府市大字牟礼3361番地
⑲ 発 明 者 賀谷良寛
新南陽市大字富田297番地
⑲ 発 明 者 中島充幸

東京都大田区蒲田本町1丁目9
番3号株式会社新潟鉄工所内
押見強
東京都大田区蒲田本町1丁目9
番3号株式会社新潟鉄工所内
⑲ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社
新南陽市大字富田4560番地
⑲ 出 願 人 株式会社新潟鉄工所
東京都千代田区霞ヶ関1丁目4
番1号

明 細 書

1 発明の名称

エチレンのオキシ塩素化方法

2 特許請求の範囲

流動化したオキシ塩素化触媒の存在する流動床反応器に塩化水素、エチレンおよび酸素もしくは酸素含有ガスを供給してオキシ塩素化反応を行わせるに際し、塩化水素およびエチレンを該反応器における酸素もしくは酸素含有ガス供給位置の上側の流動触媒床において、上下方向に少なくとも2段に分割して供給し、かつ最下段の塩化水素およびエチレンの供給位置を該酸素もしくは酸素含有ガス供給位置(該酸素もしくは酸素含有ガス供給位置が分散板の下にあるときは分散板)よりも少なくとも5 cm高くすることを特徴とするエチレンのオキシ塩素化方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は流動床反応器を用いて流動化したオキシ塩素化触媒の存在下に塩化水素、エチレンおよび酸素もしくは酸素含有ガスをオキシ塩素化反応させる方法に関する。

更に詳しく言えば、該反応器内において流動化したオキシ塩素化触媒の粘着性の増大をなくし流動床を安定な流動状態に連続的に保ちながらエチレンのオキシ塩素化反応を行う有効な方法に関する。

オキシ塩素化触媒の存在下に高温で塩化水素とエチレンに酸素を反応させてエチレンジクロライド(以下EDCという)を得るエチレンのオキシ塩素化法はよく知られている。このエチレンのオキシ塩素化反応は高発熱反応であるので、流動化触媒床を用いれば理論上触媒粒子の自由な激しい混合作用によって反応帯域の温度がほぼ均一に維持され、また反応体(塩化水素、エチレン、酸素)間の良好な接触が連続的に行われるので目的とするEDCを良好な選択性及び高収率で取得することができる。したがって工業的な規模でこれを実

施する場合に反応における流動化ガス速度、供給ガス組成、操作温度、操作圧力等の流動化条件、流動触媒の流動化特性（粒子形状・粒径分布等）の条件を満たし、適切な装置設計をすれば非常に有利な方法である。

従って流動床反応器を用いたオキシ塩素化反応を工業的に実施するため種々の提案がなされている。

例えば、反応器に分散板を設けて酸素を分散板上部の触媒床に供給し、エチレン及び塩化水素の混合ガスを分散板下部から供給する方法（特公昭42-9922号公報）、また流動床下部から酸素と塩化水素の混合ガスを供給し、該供給口より上部でエチレンを供給する方法（米国特許3,488,398号）等があり、供給ガスの爆発を防止する方法として知られている。

また、流動床反応器内において空気を用いて原料ガスのうち最も容量の大きい空気をエチレン及び塩化水素の供給位置より下部で供給し爆発を防止し、かつ腐食にも効果がある方法（特開昭52-

性は維持されるが、触媒成分のない担体の混入によりその部分でオキシ塩素化反応が起こらずエチレンの燃焼率が増加するという新たな問題が生じる。また流動化粒子の量が不必要に多くなるため装置が大きくなる等の問題も生じる。

本発明者等は、これら従来の問題点を解決するため鋭意研究の結果、原料ガスの供給方法を特定することにより可能なことを見出し、本発明を達成した。

すなわち、本発明は流動化したオキシ塩素化触媒の存在する流動床反応器に塩化水素、エチレンおよび酸素もしくは酸素含有ガスを供給してオキシ塩素化反応を行わせるに際し、塩化水素およびエチレンを該反応器における酸素もしくは酸素含有ガス供給位置の上側の流動触媒床において上下方向に少なくとも2段に分割して供給し、かつ最下段の塩化水素およびエチレンの供給位置を該酸素もしくは酸素含有ガス供給位置（該酸素もしくは酸素含有ガス供給位置が分散板の下にあるときは分散板）よりも少なくとも5cm高くするように

78806号公報）等も知られている。

しかしながら、オキシ塩素化触媒として一般に用いられるディーコン型触媒では、流動床内において反応時触媒粒子間の粘着または付着が生じ、これにより触媒粒子が凝集し、本来の自由な激しい混合作用が阻害される傾向があり、また、これにより反応気体の適度に大きな泡の形成、流動床の等温性の乱れ、更には触媒粒子の再循環が阻害される等の障害を生ずることになる。また生成水の存在下で強腐食性を示す塩化水素により流動不良に陥った部分で装置腐食の危険性が生じる等の問題がある。

したがって工業的規模で実施する場合においては、これらの障害をなくして効率よく運転を制御することが最大のポイントとなる。

また反応下での触媒間の付着による流動状態の不安定さを防ぐため触媒中に触媒成分のない担体を混合し、触媒間の付着性を減少させる方法（特開昭56-73545号公報）が提案されているが、しかし、このような方法では流動状態の安定

したエチレンのオキシ塩素化方法である。

本発明の反応器への原料ガス供給方式を用いればそのガス組成が爆発限界内であったとしても酸素もしくは酸素含有ガスとエチレンは全く別々に該触媒流動床内に供給され、塩化水素の存在する触媒粒子中で混合されるので、たとえ爆発の波が起こっても激しく混合された固体触媒粒子と塩化水素が効果的に作用するため爆発を完全に防ぐことができる。

また流動床反応器内の触媒の粘着性または付着性はその雰囲気によって大きく影響され、反応によって生成する水と未反応塩化水素が共存する部分及び還元性雰囲気を作るエチレン雰囲気の部分においてはその粘着性または付着性は増大し、逆に酸化性雰囲気及び不活性雰囲気においてはそれらは減少する傾向にある。

従って、従来法の如く塩化水素、エチレンを1ヶ所より供給した場合、供給口付近で急激な反応により生成する水と未反応塩化水素及びエチレンが触媒の粘着性または付着性を増大させ、さらに

は触媒を連続的に凝集させて流動床全体の流動状態を不十分なものにす。

このため触媒粒子の本来の自由な激しい混合作用が阻害され、反応収率の低下や局部的な高温異常反応による選択性の低下を起し、また原料供給口付近で流動不良に陥った場合反応温度の低下が起き水が凝縮し塩化水素により装置の腐食をも引き起こすことになる。

しかしながら、本発明によれば塩化水素およびエチレンは流動床反応器に上下方向にすくなくとも2段に分割して供給されるため、本質的にオキソ塩素化反応は希釈、分割され緩和されるので、部分的に過大な水の生成はなくなり還元的雰囲気による触媒の粘着性の増大も防ぐことが可能になったものである。このため触媒の流動化が促進され流動床内の温度分布が均一となり、部分的な高温異常反応による選択性の低下や供給口付近での温度低下によるガスの凝縮も防ぐことができる。

この結果、装置の腐食及び反応収率の低下も大幅に減少させることが可能になったものである。

る反応後の未反応循環ガス（場合により不活性ガスを含む）の供給位置は特に制限はないが、装置を小型化する上からも第1図、第2図の場合は(3)の分散板にまた第3図、第4図の場合は流動床底部にてできるだけ近い方が好ましい。尚、流動触媒床中における供給路(4)の供給位置又は供給路(5)の供給位置が垂直方向に巾がある場合は供給路(4)の最下段の供給位置と供給路(5)の供給位置における最小垂直距離が前述と同様の関係位置にあることが必要である。また爆発範囲をさけるため(5)と(6)の供給路のうち少なくとも一方の供給位置は流動触媒床中にあることが好ましい。

このように本発明においては塩化水素およびエチレンを酸素もしくは酸素含有ガス供給位置の上側の流動触媒床中において上下方向にすくなくとも2段に分割して供給し、しかも最下段の供給位置を酸素もしくは酸素含有ガス供給位置乃至は分散板よりも5 cm以上高くするものである。この最下段の供給位置を5 cm以上高くするつまり垂直方向の距離として5 cm以上離すのは前述したように安定

更に詳しく説明するために添付図面に準じて本発明を説明する。第1図乃至第4図は本発明の実施態様例を示す簡略図面である。これらの図において(1)は流動床反応器、(2)の部分触媒流動床、(3)は分散板、(4)は塩化水素とエチレンの混合ガスの供給路、(5)は酸素もしくは酸素含有ガスの供給路、(6)は反応後の未反応循環ガス（場合により不活性ガスを含む）の供給路である。第3図、第4図は分散板を用いず供給路(5)および供給路(6)の供給位置が共に流動触媒床中にある例である。(4)の供給路による塩化水素とエチレンの混合ガスの供給位置は流動触媒床中で上下方向にすくなくとも2段に分割し、最下段の該供給位置は、(5)の供給路による酸素もしくは酸素含有ガスの供給位置よりすくなくとも5 cm以上好ましくは10 cm以上高い位置にあることが必要である。ただし、第2図に示すように(5)の酸素もしくは酸素含有ガスの供給路が分散板(3)の下にあるときは、この関係位置は分散板を基準とする。(5)の供給路による酸素もしくは酸素含有ガスの供給位置および(6)の供給路によ

した触媒の流動状態でオキソ塩素化反応を行わせるための触媒粒子と原料ガスの混合上必要な条件であり、実質的にこれより低い場合は混合の状態が悪く、触媒の粘着性または付着性が増大して流動状態が阻害され、分割供給そのものの効果が減殺されることになる。

これらの原料ガスの供給位置はこのような条件にもとづいて流動床反応器の種類及び装置構造を検討することにより最も良好な触媒流動状態が維持できるように適宜決定される。

塩化水素およびエチレンの上下の分割比は下側の供給路にそれぞれの1～99重量パーセント、好ましくは5～90^{重量}パーセント、さらに好ましくは35～65重量パーセントを供給し、残部を上側の供給路に分割供給することが好ましい。

塩化水素およびエチレンの供給は両者の混合状態でも、またそれぞれ単独でもよい。

例えば、同レベルの位置に別個に供給する方法等である。

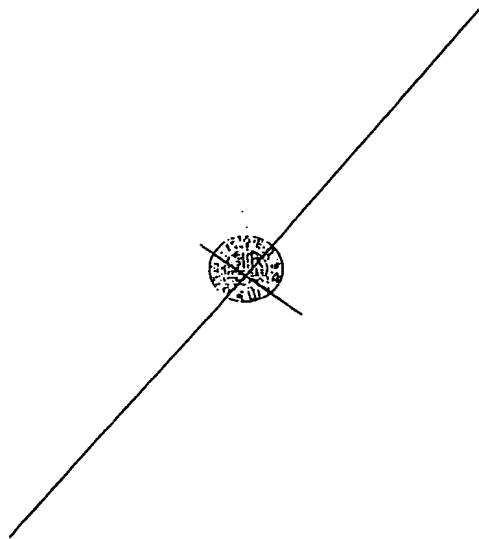
酸素源としては、酸素の他に酸素含有ガス、例

えば、空気をを用いることも可能である。この酸素含有ガスをを用いる場合は該ガス中の酸素の量が所定量になるよう決定すればよい。これらの原料ガスの供給組成はモル比として、エチレン：酸素：塩化水素＝0.5：0.25：1が理論必要量より求められるが、オキシ塩素化反応の反応速度論的な検討よりエチレン濃度が高い程反応速度が大きくなるので過剰のエチレンを循環使用することが有利となる。また、酸素源としては空気ではなく酸素を使用した方がよく、従って、エチレン、酸素は理論必要量より5～40パーセント過剰となるように循環使用することが好ましい。また、反応体に酸素ガス等の不活性ガスの混入も問題はない。これら原料ガスの反応器内における分散法としては特に限定されないが一般には分散板もしくは管（パイプグリッド）等が用いられる。

分散装置として穿孔された管を用いる場合は触媒流動床内にガスを分割して発散させるため2ヶ所以上穿孔してある配管がよい。これらは製作が容易な上に維持が簡単であり大規模な装置に適して

装置の腐食上120℃以上に予熱されることが望ましい。

次に実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例及び添付図の装置構造等に限定されるものではない。



いる。

また、本発明の実施のために用いられるオキシ塩素化触媒としては各種のものがあるが、例えば、銅を主成分としたアルカリ金属、アルカリ土類金属からなるディーコン型触媒等が公知である。この担体としては、流動状態において使用されるという制限からシリカゲル、アルミナ、けい藻土、活性炭等が好ましく、特に良好な流動状態を維持するために平均粒径として30～80μ程度のアルミナが最も好ましい。

反応温度は200～300℃の範囲で、この範囲においてすぐれた反応選択率を示す。しかし、200℃より低いと触媒活性が低下するとともにエチルクロライドなどの副生物が増加し、300℃をこれるとトリクロロエタンなどの重質分が増加するので好ましくない。また、反応圧力としては原料及び生成物がガス状態を保持できる範囲であればよいが、通常0～10kg/cm²の範囲である。また供給する原料ガスは流動床反応器内において生成物が凝縮しない温度以上に加熱し、特に

実施例1

第5図に示した概略断面図の内径10cm、高さ約10mのステンレス製の流動床反応器(1a)を用い、これに触媒16kgを充填し、原料ガスを供給してオキシ塩素化反応を行った。流動床反応器(1a)ではその外部環状のジャケットに熱媒体を循環させて流動触媒床(2a)の反応温度をコントロールするようにした。

原料ガスは3ヶ所の吹込管から供給し、過剰エチレン、不活性ガス等の循環ガスを分散板(3a)の下側の供給管(6a)より供給した。また塩化水素及びエチレンの混合ガスの一部を供給管(4a)より、塩化水素及びエチレンの混合ガスの残部を供給管(4'a)より、酸素を供給管(5a)より流動触媒床(2a)内に供給した。なお、供給管(4a)、(4'a)の反応器内に挿入されている部分には、各々15mmピッチで2mmφの孔が下向きに6ヶ所穿孔されており、供給管(5a)には同様に15mmピッチで3mmφの孔が穿孔されている。この供給管(4a)の孔は供給管(5a)の孔より10cm高い位

置に、また供給管(4'a)の孔は供給管(4a)の孔より10 cm高い位置にある。

充填した触媒は塩化銅を主成分とするディーン型触媒(担体アルミナ)でその平均粒径は55~65 μ である。原料ガスはモル組成がエチレン:塩化水素:酸素=1.1:2:0.6のもので170℃に予熱し7550 Nℓ/hを供給した。反応温度230℃、分散板直上の圧力0.5 kg/cm²で10日間連続運転を行った。結果を表1に示した。

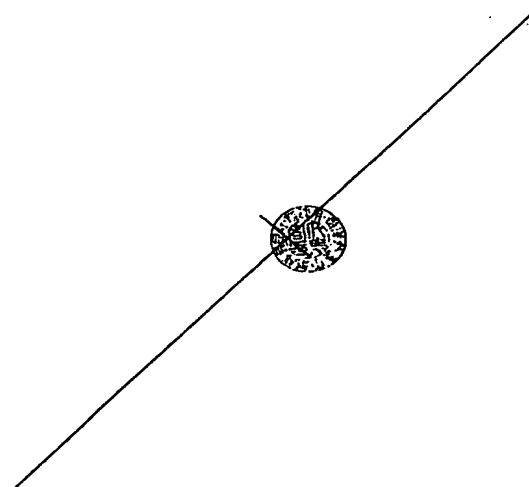
なお、流動状態の判別法としては、流動触媒床の上部と下部との差圧変動の幅を測定し、安定度の目安とした。流動状態のランク付けは以下の通りである。

- A…差圧変動幅140 mm H₂O以下
 B…差圧変動幅141~159 mm H₂O
 C…差圧変動幅160 mm H₂O以上
 D…差圧変動幅が一時的に1000 mm H₂O以上になり、反応器外への触媒の飛散がある。

また、塩化水素転化率、エチレン転化率、エチ

レン燃焼率はそれぞれ供給した塩化水素、エチレン量を基準とした平均値でモル%で表示した。また、EDC純度はガスクロマトグラフィ分析器により測定し、平均値で示した。

反応後装置の腐食はほとんど観察されず、いずれの場合も反応率、流動状態とも良好な結果が得られた。



比較例1

実施例1と同様の装置により供給管(4a)から、塩化水素及びエチレンの混合ガスを全量供給した場合(実験番号1)及び供給管(4'a)から塩化水素及びエチレンの混合ガスを全量供給した場合(実験番号2)の結果を表2に示す。なお、他の条件は実施例1と同様にして行った。

いずれの場合も反応率が低下し、触媒の凝集現象が観察され、安定した流動状態が得られなかった。

表 2

| 実験番号 | 塩化水素転化率 mol% | EDC純度 | 流動状態 | 連続運転時間 h |
|------|-----------------|-------|------|-------------|
| 1 | 92.0 | 99.23 | D | 1 |
| 2 | 95.5 | 99.15 | D | 10 |

表 1

| 実験番号 | 塩化水素・エチレン分別比 (供給管4'a:供給管4a) wt% | 塩化水素転化率 mol% | エチレン転化率 mol% | エチレン燃焼率 mol% | EDC純度 | 流動状態 |
|------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|------|
| 1 | 90:10 | 99.36 | 99.23 | 0.93 | 99.13 | B |
| 2 | 80:20 | 99.55 | 99.38 | 0.81 | 99.22 | B |
| 3 | 60:40 | 99.59 | 99.36 | 0.64 | 99.26 | A |
| 4 | 50:50 | 99.35 | 99.33 | 0.39 | 99.35 | A |
| 5 | 40:60 | 99.65 | 99.19 | 0.77 | 99.29 | A |
| 6 | 5:95 | 99.46 | 99.21 | 1.15 | 99.19 | B |

比較例 2

供給管(4a)と供給管(5a)の間隔を2cmにした以外は実施例1と同様の装置で実施例1と同様にして行った。結果を表3に示す。

表3より明らかなようにいずれの場合も反応収率が低下し安定した流動状態は得られなかった。

表 3

| 実験 番号 | 塩化水素 エチレン分割合 (供給管4a:供給管4'a) wt% | 塩化水素エチレン moll% | %DCC触媒 | 流動状態 | 連続運転時間 h |
|----------|---------------------------------------|-------------------|--------|------|-------------|
| 1 | 90:10 | 92.1 | 99.24 | D | 6 |
| 2 | 50:50 | 94.3 | 99.30 | C | 8 |
| 3 | 10:90 | 95.6 | 99.28 | C | 12 |

床 3、3a…分散板 4…塩化水素とエチレンの混合ガスの供給路 4a、4'a…塩化水素及びエチレンの混合ガスの供給管 5…酸素もしくは酸素含有ガスの供給路 5a…酸素の供給管 6…循環ガスの供給路 6a…循環ガスの供給管。

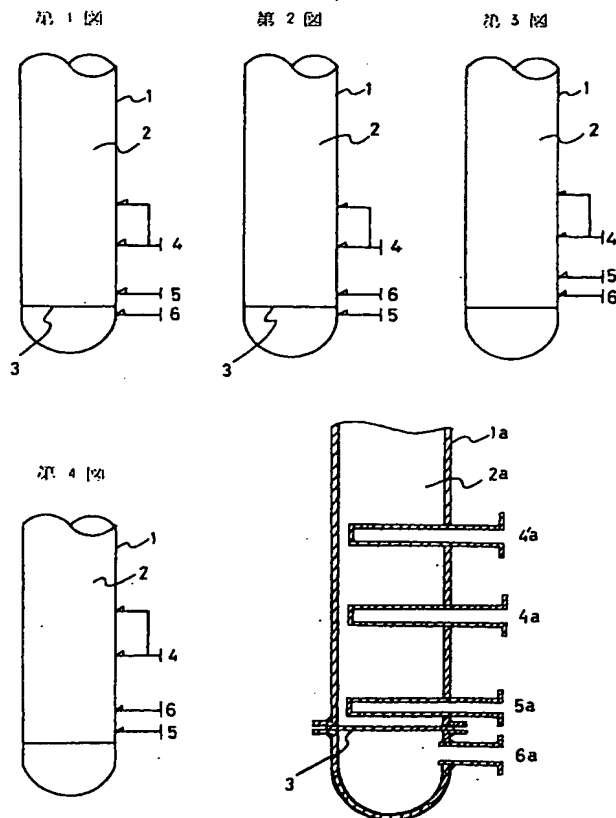
特許出願人 東洋曹達工業株式会社

特許出願人 株式会社新潟鉄工所

4 図面の簡単な説明

第1図乃至第4図は本発明の実施態様例を示す簡略図面であり、第5図は本発明の実施例及び比較例に用いた流動床反応器の構造を示す概略断面図である。

1、1a…流動床反応器 2、2a…触媒流動



第 5 図